

Artigo Revisão: Atuação dos antioxidantes em refratários contendo carbono

(Review Article: Performance of the antioxidants in carbon containing refractories)

A. P. Luz, V. C. Pandolfelli

Grupo de Engenharia de Microestrutura de Materiais - GEMM
Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa, Universidade Federal de S. Carlos - UFSCar
Rod. Washington Luiz, km 235, C.P. 676, S. Carlos, SP 13565-905
ana_light@uol.com.br, vicpando@power.ufscar.br

Resumo

Os materiais refratários contendo carbono têm despertado grande atenção nos últimos anos, uma vez que são amplamente utilizados na indústria siderúrgica em virtude de suas excelentes propriedades. A presença do carbono nos refratários contribui para o aumento da resistência ao choque térmico, da energia de fratura e da resistência ao ataque por escória. Entretanto, a principal desvantagem do seu uso é a sua alta susceptibilidade a oxidação. Com o objetivo de manter o carbono presente na estrutura do material refratário o maior tempo possível, algumas medidas são requeridas para reduzir sua oxidação sob condições operacionais. Desta forma, o uso de substâncias conhecidas como antioxidantes tem sido extensivamente estudado. Os principais antioxidantes, suas características e formas de atuação são abordados nesta revisão. A formação de novos compostos devido à reação entre os antioxidantes com o carbono, nitrogênio, oxigênio e o próprio material refratário pode provocar um preenchimento parcial dos poros e redução da taxa de interdifusão dos gases, havendo assim a prevenção da oxidação do carbono presente no refratário.

Palavras-chave: antioxidantes, refratários contendo carbono.

Abstract

Carbon containing refractories have received great attention over the last years, as they are widely used in the steel making industry due to their better properties, such as: higher thermal shock resistance, fracture energy and slag resistance. However, their main disadvantage is the carbon oxidation. Aiming to keep carbon in the structure of the refractory material some actions are required in order to reduce its oxidation under operational conditions. Therefore, the use of materials known as antioxidants has been extensively studied. The main antioxidants, their characteristics and performance are discussed in the present review article. The formation of new compounds due to the reaction of the antioxidants with carbon, nitrogen, oxygen and the refractory material can induce a pore content decrease and reduction of the interdiffusion rate of the gases, thus preventing the oxidation of the carbon in the refractory material.

Keywords: antioxidants, carbon containing refractories.

INTRODUÇÃO

Concretos refratários contendo carbono vêm sendo amplamente utilizados em indústrias siderúrgicas principalmente em revestimento de canais de corrida de alto-fornos. O desempenho bem sucedido de tijolos refratários contendo carbono (por exemplo, MgO-C, Al₂O₃-C e Al₂O₃-SiC-C) tem despertado o interesse pelo desenvolvimento de concretos refratários que contenham elevados teores deste material [1-4].

A adição de carbono aos refratários é conhecida por contribuir para o aumento da condutividade térmica, da energia de fratura, da resistência ao dano por choque térmico e aumento da resistência ao ataque por escória em função de sua inferior molhabilidade por óxidos fundidos.

Entretanto, a incorporação de carbono tem como principal desvantagem a sua alta susceptibilidade à oxidação em elevadas temperaturas [5].

A consequência imediata da oxidação em refratários contendo carbono é a perda de resistência mecânica decorrente do aumento da porosidade, que promove uma redução da resistência a penetração do ar e escória, o que intensifica o processo de deterioração do material refratário. Portanto, os benefícios decorrentes da adição de carbono em refratários depende do controle de sua oxidação sob condições operacionais.

A oxidação direta do carbono com o oxigênio gasoso (O₂) inicia-se entre 400 e 1200 °C e P_{O₂} ≥ 10⁻⁴ atm (equação A). Em temperaturas superiores a 1400 °C a oxidação indireta torna-se rapidamente predominante e o carbono reage então com o

óxido sólido ou líquido ou sub-óxidos gasosos presentes no sistema [6–14].



Uma alternativa para controlar a oxidação do carbono em refratários seria seu recobrimento com óxidos (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2) ou carbetos de silício (SiC) sobre a superfície das partículas de carbono. Estes óxidos, tais como TiO_2 e ZrO_2 , quando na presença do carbono, doam elétrons para o mesmo, gerando uma distribuição eletrônica estável que favorece a inibição da oxidação do carbono [15]. O carbono recoberto apresenta melhor resistência à oxidação, porém estudos indicam que em muitos casos este efeito é limitado, especialmente a elevadas temperaturas. Além disso, a fraca ligação entre o carbono e a camada de recobrimento, resulta na diminuição da resistência mecânica dos refratários [2].

Uma outra forma mais efetiva de prevenir a oxidação dos refratários contendo carbono seria o uso de substâncias conhecidas como antioxidantes, os quais reagem preferencialmente com o carbono diminuindo sua velocidade de consumo ou taxa de oxidação. Alguns dos produtos gerados pelas reações com os antioxidantes apresentam expansão volumétrica, o que reduz a porosidade do sistema e, assim, a permeabilidade e difusão do oxigênio no refratário.

PRINCIPAIS ANTIOXIDANTES USADOS EM MATERIAIS REFRAATÓRIOS

Os antioxidantes mais utilizados em refratários são pós metálicos (Al, Mg, Si, ou ligas metálicas), carbetos (SiC , B_4C), boretos (ZrB_2 , CaB_2) ou uma combinação destes. A seleção do antioxidante varia de acordo com o material da matriz do refratário. Por exemplo, pós metálicos de Mg e Al são freqüentemente adicionados a refratários de $MgO-C$, enquanto SiC e B_4C são usados em refratários de Al_2O_3-C [16]. Vários trabalhos foram desenvolvidos visando o entendimento do comportamento da atuação destes antioxidantes, porém a maioria destes estudos foram realizados para o sistema $MgO-C$ [7-10, 17-22]. Cada antioxidante atua em diferentes faixas de temperatura assim, o uso de mais de um tipo de antioxidante pode complementar a ação destes materiais na prevenção da oxidação do carbono.

Antioxidantes metálicos

Os pós de Al, Mg, Si e suas ligas são muito usados como antioxidantes devido ao seu baixo custo e sua proteção efetiva, que proporciona um aumento na resistência mecânica e à oxidação dos refratários. Entretanto, sua utilização em concretos refratários contendo carbono é limitada pela sua forte tendência em reagir com água [17, 20, 22-24]. Assim, é necessário que a reação destes antioxidantes metálicos com a água durante o processamento dos concretos seja a mínima possível, a fim de que a maior parte do pó metálico possa atuar como inibidor da oxidação do carbono em elevadas temperaturas.

Na tentativa de viabilizar o uso de pós metálicos como

antioxidantes em concretos refratários contendo carbono, diferentes tratamentos superficiais tem sido propostos na literatura como forma de inibir sua reação com a água. Um tratamento recomendado consiste na utilização de alcóxidos metálicos como precursores para a obtenção de um recobrimento a base de óxido (Al_2O_3 , SiO_2 e TiO_2) sobre o pó metálico [25-28]. Embora eficientes em evitar a oxidação dos pós metálicos, tais recobrimentos não resistem a etapa de mistura dos concretos, deixando novamente a superfície destes materiais exposta a ação da água e à geração do hidrogênio [28-30].

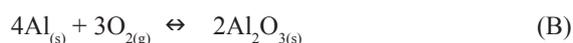
Alumínio

Na literatura é possível encontrar vários trabalhos dedicados ao estudo da atuação do alumínio como antioxidante [9, 10, 20-22, 31]. Nestes trabalhos existe um consenso de que há um valor ótimo na quantidade de Al a ser adicionado aos refratários e que deve-se considerar os seguintes aspectos: o tamanho das partículas do pó (recoberto ou não); as etapas de processamento do refratário; a porosidade inicial das peças.

O excesso de Al poderá levar a diminuição da resistência à corrosão e até a diminuição da resistência mecânica do material devido a formação de poros abertos. O teor ótimo varia na faixa de 3 a 5% de acordo com alguns fabricantes de refratários [6].

O comportamento dos diferentes antioxidantes como pó metálico de Al e suas ligas foram amplamente investigados em refratários de $MgO-C$, e a maioria destes estudos define a ordem das possíveis reações [20, 22, 32-34]:

O Al metálico oxida-se rapidamente depois do processo de preparação do refratário, inicialmente uma camada Al_2O_3 é formada no material (equação B).

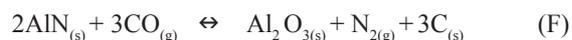


Na temperatura de fusão do Al (660 °C), uma fina camada de Al_2O_3 pode aprisionar o Al líquido por um tempo, até esta se romper havendo a liberação do Al fundido. O Al liberado reagirá com o carbono para formar Al_4C_3 (equação C), que posteriormente poderá se combinar com o nitrogênio da atmosfera formando a fase AlN (equação D).



O Al_4C_3 e o AlN na temperatura de aproximadamente 1100 °C reagirão com o $CO(g)$ (proveniente da oxidação direta do carbono e que se permeia pelo refratário) para formar Al_2O_3 (equações E-F). O Al_2O_3 presente, em seguida reagirá com o MgO do refratário para formar o espinélio $MgAl_2O_4$ (equação G).





A formação de novos compostos devido a reação entre Al com o carbono, nitrogênio, oxigênio e o material refratário é acompanhada por um aumento no volume específico do sólido e resulta em um preenchimento parcial dos poros e redução da entrada dos gases para o interior do material, havendo assim a prevenção da oxidação do carbono.

A redução do $\text{CO}_{(g)}$ a $\text{C}_{(s)}$ contribui também para a inibição da oxidação do carbono e a formação de produtos de reação como o Al_2O_3 , que melhoram a resistência mecânica dos materiais refratários. Experimentalmente foi observado que a formação de Al_2O_3 na superfície de Al_4C_3 e a formação de MgAl_2O_4 comprovam a oxidação do Al_4C_3 (Fig. 1a). Já a precipitação de “whiskers” de AlN na superfície dos grãos de Al_4C_3 indicam a transformação de Al_4C_3 a AlN (Fig. 1b).

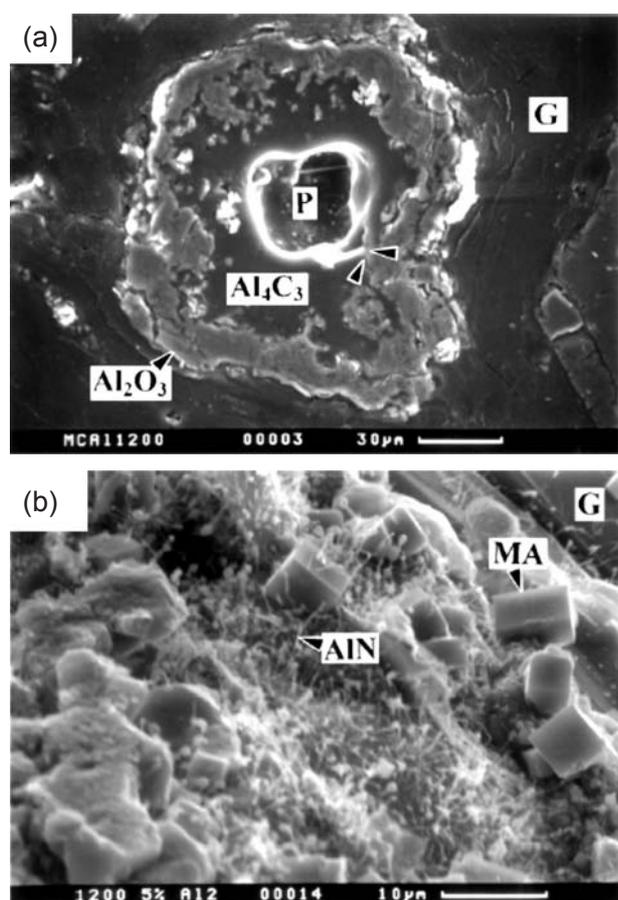


Figura 1: Microestrutura de tijolos de MgO-C contendo Al queimados a 1200 °C por 3 h em atmosfera redutora; (a) camada de Al_2O_3 formada sobre a fase Al_4C_3 ; (b) fases espinélio (MA) e AlN na superfície de fratura do tijolo. G = grafite, P = poro, MA = MgAl_2O_4 [22]

[Figure 1: Microstructure of MgO-C bricks containing Al heated at 1200 °C for 3 h in reducing atmosphere; (a) an Al_4C_3 core was coated by an Al_2O_3 layer; (b) (MA) spinel and AlN was found on the fracture surface of the brick. G = graphite, P = pore, MA = MgAl_2O_4 [22].]

Entre 800 e 1000 °C, a fase Al_4C_3 poderá reagir com o próprio MgO do refratário levando a formação da fase espinélio e de $\text{Mg}_{(g)}$ (equação H). Já a 1300 °C também é possível a reação do Al metálico ainda presente na amostra com o MgO, que também provoca a liberação de $\text{Mg}_{(g)}$ (equação I). Estas reações são prejudiciais às propriedades do refratário, pois a saída do Mg gasoso causa um aumento na porosidade aparente e assim diminuição da resistência mecânica e ao ataque por escória [21].



Para refratários que contem Si em sua composição, em temperaturas superiores a 1300 °C pode ocorrer também a reação entre o Al_2O_3 e o SiO_2 havendo a formação de mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$). A formação de mulita é significativa até 1500 °C, porém com o aumento da temperatura ocorre a sua decomposição, e em 1600 °C praticamente há o desaparecimento desta fase [32]. Em temperaturas maiores que 1500 °C observa-se não só a diminuição do teor de mulita e de carbono, mas também o aumento nos teores de SiC e Al_2O_3 nos refratários de Al_2O_3 - SiO_2 -SiC-C (equação J).



A decomposição da mulita provoca principalmente um aumento na porosidade aparente dos refratários e assim verifica-se uma diminuição da resistência mecânica e a corrosão destes materiais [32].

Para refratários de MgO-C, quando a temperatura é aumentada para 1500 °C a pressão parcial de $\text{Al}_{(g)}$ em equilíbrio com Al_4C_3 aumenta e o teor de $\text{Mg}_{(g)}$ torna-se significativo devido a reação do MgO com C (equação K). Assim, além da reação sólido-gás (equação L), a reação gás-gás (equação M) também contribuirá para a formação de MgAl_2O_4 [17].



A formação da fase espinélio é desejável não somente para atuar na prevenção da oxidação do carbono, mas também porque ela pode proporcionar um aumento da resistência mecânica dos materiais refratários.

Um dos problemas do uso de Al metálico como antioxidante persiste na formação da fase Al_4C_3 , que é facilmente hidratada em temperatura ambiente (equação N). A hidratação desta fase leva a formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$, que provoca a expansão volumétrica e o possível aparecimento de trincas no material. A constatação de tal problema foi verificada em um tijolo usado de MgO-C, que foi coletado

na planta de uma indústria siderúrgica e mantido exposto ao ar atmosférico por um longo período [35]. Pequenas trincas apareceram após 15 dias de exposição e com o aumento do tempo o tijolo gradualmente se desintegrou (Fig. 2). Este comportamento foi atribuído a hidratação da fase Al_4C_3 com conseqüente expansão volumétrica, provocando assim o aparecimento de defeitos.



O teor de Al em refratários contendo carbono tem uma influência direta no comportamento de desintegração destes materiais quando expostos a umidade. Quanto maior a quantidade de Al adicionada ao refratário, maior será o aparecimento de trincas e mais rápido ocorrerá a desintegração da peça [20, 35].

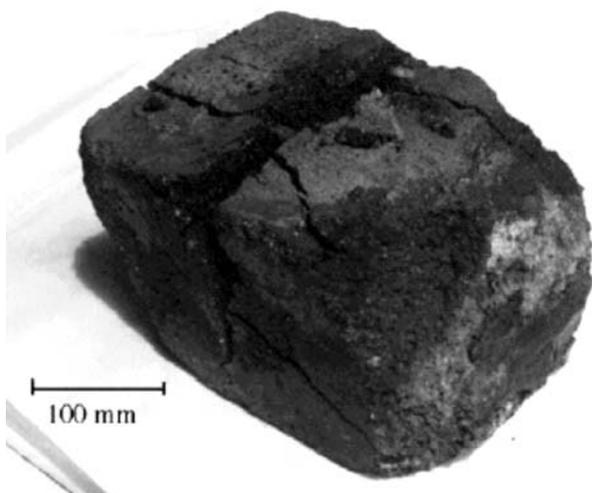


Figura 2: Fotografia de um típico tijolo de MgO-C desintegrado coletado de uma planta industrial depois de 20 dias de exposição ao ar atmosférico [35].

[Figure 2: Photograph of a typical disintegrated MgO-C brick collected from one industrial plant after 20 days of exposure in open atmosphere [35].]

Alguns estudos sugerem que o pó de alumínio é mais eficaz do que os pós de magnésio e silício, entretanto cada antioxidante atua em diferentes faixas de temperatura e o uso de mais de um tipo de antioxidante pode complementar a ação destes materiais na prevenção da oxidação do carbono.

Mg, Si e ligas metálicas

Os estudos realizados para refratários com adições de Mg são em menor número do que para Al. O perigo potencial do manuseio de tal pó pirofórico em um ambiente industrial, assim como sua disponibilidade tem levado ao uso mais freqüente de ligas de Al-Mg [6]. Mesmo assim, Mg é considerado um bom antioxidante devido a sua facilidade

em promover a formação de uma camada protetora densa na superfície dos refratários. A associação de Al-Mg tem um efeito superior do que o uso do Al ou Mg isoladamente, pois além de prevenir a oxidação do carbono, a liga também promove uma maior resistência mecânica quando adicionado em conjunto com Zr, SiC e CaB_6 a refratários de MgO-C e Al_2O_3 -C [6, 33, 36].

Para os antioxidantes na forma de ligas metálicas, o mecanismo de reação pode ser considerado como uma combinação dos mecanismos de cada componente. Dependendo da reatividade de cada metal com $CO(g)$ ou $O_2(g)$, eles atuarão em diferentes estágios. Por exemplo, se uma liga Al-Si é adicionada, o Al da liga age primeiramente como antioxidante, uma vez que o Al é esgotado o Si começa a atuar [22].

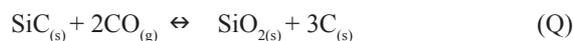
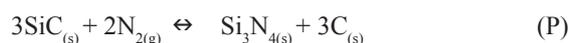
O pó de Si também tem sido usado com sucesso em materiais refratários [17, 20, 22, 32, 37]. Novamente, como o Al, há um teor ótimo de Si a ser adicionado a composição do refratário e as reações intermediárias são diferentes em natureza e ocorrem em temperaturas distintas [22].

Aproximadamente a 1200 °C o Si pode reagir com o C para formar SiC (equação O).



O SiC formado se apresentará na forma de “whiskers” e ele atuará diretamente não só na prevenção da oxidação do carbono, mas também no aumento da resistência mecânica dos refratários [37].

Com o aumento da temperatura, o SiC reage com o nitrogênio ou $CO(g)$ da atmosfera formando Si_3N_4 e SiO_2 respectivamente (equações P-Q). Posteriormente, SiO_2 reagirá com o MgO do refratário para formar a fase Mg_2SiO_4 (equação R).



A microestrutura de tijolos de MgO-C contendo 5%-peso de Si (Fig. 3) e queimados em 1200 °C apresenta as fases Si, SiC, Si_3N_4 , SiO_2 e Mg_2SiO_4 , conforme previsto pelas equações P-R.

Depois que todo o SiC for transformado a Si_3N_4 e/ou SiO_2 , o Si_3N_4 poderá ser oxidado a SiO_2 (equação S) o qual reagirá com MgO para formar Mg_2SiO_4 , conforme descrito anteriormente na equação R.



Cálculos termodinâmicos revelam que o Si_3N_4 torna-se instável a partir de 1500 °C e com o aumento da temperatura ele irá ser convertido novamente em SiC [17]. Na temperatura de 1500 °C a pressão parcial de $SiO(g)$ (equação T) torna-se significativa e como no processo de formação do $MgAl_2O_4$,

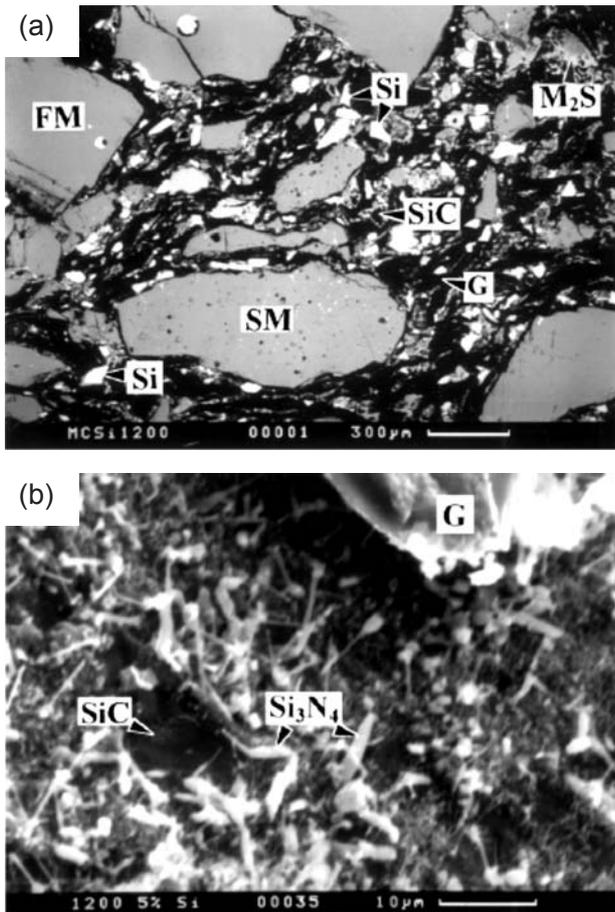
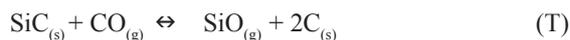


Figura 3: Microestrutura de tijolos de MgO-C contendo Si queimados a 1200 °C por 3 h em atmosfera redutora; (a) muitos grãos de Si ainda permanecem na amostra, embora SiC, SiO₂ e Mg₂SiO₄ comecem a aparecer; (b) Whiskers de Si₃N₄ são observados na superfície de fratura do tijolo. G = grafite, FM = MgO fundida, SM = MgO sinterizada, M₂S = Mg₂SiO₄ [22]

[Figure 3: Microstructure of MgO-C bricks containing Si heated at 1200 °C for 3 h in reducing atmosphere; (a) many unreacted Si grains still remained in the sample, although SiC, SiO₂ and Mg₂SiO₄ were detected; (b) Si₃N₄ whiskers observed on the fracture surface of the brick G = graphite, FM = fused MgO, SM = sintered MgO, M₂S = Mg₂SiO₄ [22].]

o Mg₂SiO₄ pode ser formado via reação sólido-gás (equação U) ou gás-gás (equação V).



Para explicar o comportamento de resistência à oxidação das amostras contendo silício também deve ser mencionado que, dependendo da pressão parcial de oxigênio e temperatura de oxidação o processo pode ser classificado como ativo ou passivo [38].

A oxidação ativa ocorre com a remoção de SiO_(g) da amostra. Durante o processo de oxidação há um aumento na pressão de CO(g) dentro da amostra devido a reação do carbono com o oxigênio. Assim, a oxidação de SiC dentro da amostra torna-se ativa através da reação descrita pela equação (T). Por outro lado, na oxidação passiva uma fina camada de SiO₂ forma-se nas partículas de SiC provocando uma diminuição da oxidação. Devido a alta pressão parcial de O₂ na atmosfera do forno, a pressão nas regiões próximas da superfície da amostra também será alta e assim a seguinte reação poderá ocorrer (equação W):



A formação de SiO₂ próximo a superfície terá um efeito retardador na oxidação do refratário. E quanto maior o teor de Si adicionado a composição menor será a espessura desta camada de SiO₂ e assim a taxa de oxidação será controlada pela difusão do oxigênio através desta [38].

A adição de Si como antioxidante tem um efeito positivo na resistência a oxidação e a corrosão do material refratário devido a grande formação da fase Mg₂SiO₄ [20]. Esta fase atua da mesma forma que o MgAl₂O₄, que graças a sua expansão volumétrica provoca a formação de uma camada com menor porosidade na superfície do material, evitando a difusão do oxigênio e da escória para seu interior.

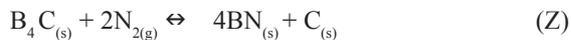
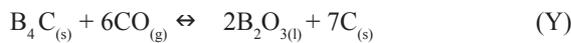
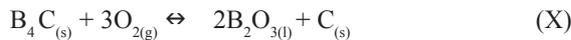
Antioxidantes não-metálicos

O uso de antioxidantes não metálicos é freqüentemente associado com a formação de fases líquidas, provenientes da reação destes materiais com o oxigênio e dos óxidos formados com os outros componentes do refratário a elevadas temperaturas. Tais líquidos atuam no preenchimento dos poros abertos e consequentemente na prevenção da oxidação do carbono. Entretanto, a formação destas fases afeta negativamente a resistência à corrosão e a resistência mecânica dos refratários a elevadas temperaturas.

Carbetos (SiC, B₄C, Al₈B₄C₇, Al₄SiC₄)

O SiC possui a tendência em formar a fase SiO₂ sob condições oxidantes e sua ação como agente bloqueador dos poros dos tijolos refratários é bem estudada, pelo menos acima de 1500 °C [6, 16]. A atuação do SiC como antioxidante em materiais refratários, é similar aos mecanismos descritos anteriormente para o Si, conforme as equações (P-W). Assim como para outros antioxidantes, existe um teor ótimo de SiC a ser adicionado em uma composição de um refratário. Quando a quantidade de SiC é maior do que 5%-peso, a vida útil de refratários de MgO-C diminui devido a formação excessiva de SiO₂(s) e assim a resistência a corrosão é prejudicada [17, 22]. Alguns estudos demonstram que o uso de Si é mais efetivo do que o SiC em refratário de MgO-C, pois o primeiro permite a formação da fase Mg₂SiO₄ em maior quantidade e assim, melhores serão as propriedades do material [20].

Antioxidantes, como o B_4C , não agem somente como agentes oxidantes de $CO(g)$, mas também estimulam a formação de uma camada óxida densa na superfície quente do refratário que atua na prevenção da oxidação do carbono. Cálculos termodinâmicos indicam que o B_4C pode reagir com o oxigênio da atmosfera até mesmo antes do carbono em temperaturas menores que $600\text{ }^\circ\text{C}$ (equação X) [38]. Análises termogravimétricas comprovam que a oxidação ocorre na seguinte seqüência: B_4C , carbono, Al-Si, Al, SiC [19]. A aproximadamente $1000\text{ }^\circ\text{C}$ o B_4C pode reagir com o $CO(g)$ ou $N_2(g)$ da atmosfera para formar B_2O_3 ou BN, respectivamente (equações Y-Z).



O B_2O_3 formado ainda poderá reagir com o MgO para formar a fase $3MgO.B_2O_3$ (equação AA), cujo ponto de fusão é $1360\text{ }^\circ\text{C}$. A formação da fase $3MgO.B_2O_3$ é rápida e, em apenas 15 min, na temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ a reação é praticamente completada [20, 22, 33].



B_4C é um antioxidante efetivo e susceptível a oxidação, porém assim como os demais antioxidantes a base de boro, ele é caro e a formação das fases líquidas B_2O_3 e $3MgO.B_2O_3$ a altas temperaturas também diminui a resistência mecânica e à corrosão do refratário [38-40].

A avaliação da atuação dos antioxidantes pode ser feita verificando-se a perda de carbono sofrida pelos materiais

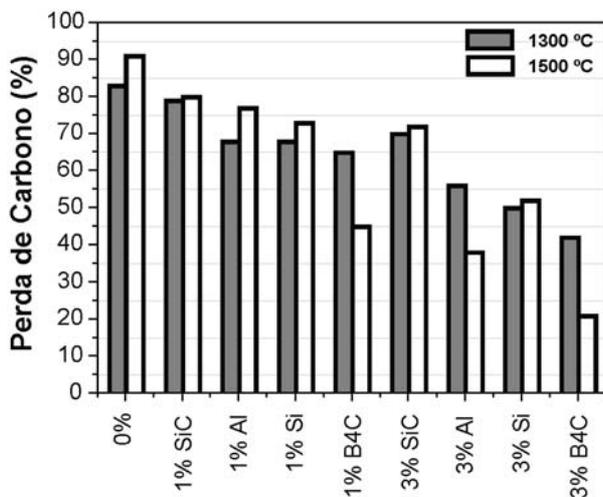


Figura 4: Porcentagem de perda de carbono de amostras de refratários de $MgO-C$ com e sem antioxidantes, oxidadas a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ e $1500\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h [20].

[Figure 4: Carbon loss in $MgO-C$ refractory specimens with and without antioxidants, oxidized for 6 h at 1300 and $1500\text{ }^\circ\text{C}$ [20].]

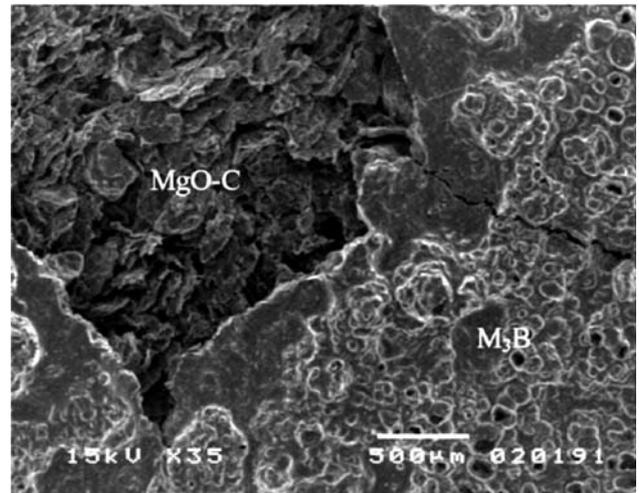


Figura 5: Micrografia da superfície de um tijolo refratário de $MgO-C$ contendo 3%-peso de B_4C após teste de oxidação a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h. $M_3B = 3MgO.B_2O_3$ [20].

[Figure 5: Micrograph of the surface of the 3 wt.% B_4C added $MgO-C$ refractory specimen oxidized for 6 h at $1500\text{ }^\circ\text{C}$. $M_3B = 3MgO.B_2O_3$ [20].]

refratários. Uma comparação entre vários antioxidantes é mostrada na Fig. 4. Pode-se observar que o B_4C é o antioxidante mais efetivo, seguido pelo Si, Al e SiC. O B_4C apresentou inclusive um comportamento melhor na temperatura de $1500\text{ }^\circ\text{C}$, quando comparado com os resultados obtidos a $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Acredita-se que isto ocorre devido a formação da fase $3MgO.B_2O_3$ que acima do seu ponto de fusão atua como uma barreira ao oxigênio [20]. É definido que esta fase no seu estado líquido preenche os poros e forma uma fina camada sobre a superfície do refratário em $1500\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 5), assim o oxigênio presente não pode se difundir para o interior do material.

Resultados recentes indicam que a combinação de pó de alumínio recoberto e B_4C é uma das alternativas mais efetivas para a diminuição da oxidação do carbono em concretos refratários [6, 19, 21].

Embora seja claro que o Al metálico pode efetivamente inibir a oxidação de refratários contendo carbono, a sua tendência à formação da fase Al_4C_3 consiste em um fator prejudicial, pois pode levar a hidratação e o aparecimento de defeitos mesmo a temperatura ambiente. Desta forma, uma nova idéia consiste na combinação de Al com carbetos para produzir compostos complexos, tais como $Al_8B_4C_7$ e Al_4SiC_4 , que apresentam excelente resistência à hidratação e inibem a oxidação do carbono [41-44].

As possíveis transformações do $Al_8B_4C_7$ iniciam-se entre $1000-1200\text{ }^\circ\text{C}$, mas tornam-se rápidas a partir de $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Inicialmente o $Al_8B_4C_7$ reage com o $CO(g)$ formando as fases Al_2O_3 , B_2O_3 e C (equação AB). Com o aumento da temperatura, a fase B_2O_3 poderá reagir com o MgO ou Al_2O_3 dos refratários para formar $3MgO.B_2O_3$ (equação AA) ou $Al_{18}B_4O_{33}$ (equação AC), respectivamente.





De acordo com os estudos realizados até o momento o $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ é até mesmo mais efetivo do que a combinação $\text{Al-B}_4\text{C}$, na proteção a oxidação do carbono. Experimentalmente foi verificado que amostras de refratários de MgO-C contendo $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$, após testes de oxidação em diferentes temperaturas apresentaram uma estreita camada sem carbono na superfície das peças, confirmando assim a sua excelente atuação como antioxidante (Fig. 6).

Já as transformações de fases do Al_4SiC_4 ocorrem a partir da reação com o CO(g) para formar Al_2O_3 , SiC e C (equação AD). Quando o Al_4SiC_4 reage totalmente, o SiC e a Al_2O_3 formados reagirão com o CO(g) para formar

mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) (equação AE) e carbono, em temperaturas menores que 1560°C [45].



As mudanças das fases de um pó de Al_4SiC_4 quando aquecido em atmosfera redutora são mostradas na Fig. 7, comprovando o aparecimento das fases previstas nas equações AD e AE.

Testes experimentais realizados para composições de refratários de MgO-C e Al_2O_3 -C contendo 5%-peso de Al_4SiC_4 mostraram excelentes resultados na prevenção a oxidação do carbono, com aumento na resistência mecânica dos refratários (Fig. 8) devido principalmente a formação da fase espinélio e mulita e nenhuma tendência a hidratação [2, 45, 46]. Os compostos $\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$ e Al_4SiC_4 são dois possíveis candidatos a serem utilizados como antioxidantes, porém a sua produção em grande quantidade pode ser economicamente inviável [2].

Boretos (ZrB_2 , Mg-B, CaB₆)

Os antioxidantes a base de boro atuam para bloquear os poros dos refratários e reduzir a oxidação do carbono pela formação de fases líquidas, como descrito anteriormente para o B_4C [22]. Durante os últimos anos muitos testes bem sucedidos foram relatados usando diferentes fontes de boro [17, 20, 22, 31, 32, 46]. Porém, estes antioxidantes são caros e a formação de fases líquidas a altas temperaturas também diminui a resistência mecânica e à corrosão dos refratários quando submetidos a altas temperaturas.

O efeito da adição de ZrB_2 em tijolos refratários de MgO-C e Al_2O_3 -C foi estudado principalmente nas temperaturas entre 600 e 1200°C [46]. De acordo com dados

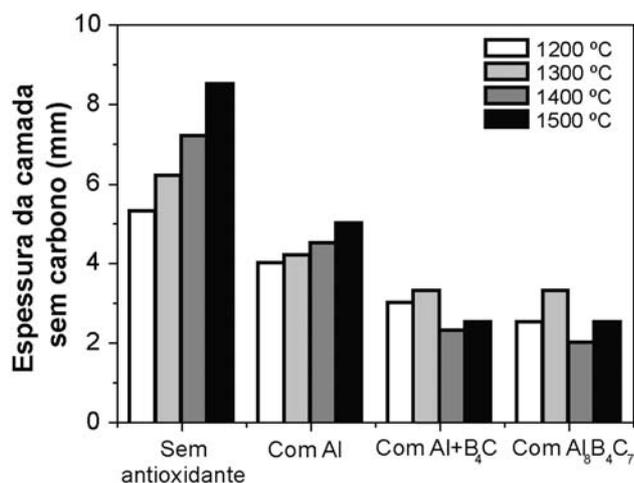


Figura 6: Espessura da camada sem carbono das amostras de MgO-C queimadas em diferentes temperaturas por 3 h ao ar [44].

[Figure 6: Thickness of the decarbonized layers of the MgO-C samples heated at different temperatures for 3 h in air [44].]

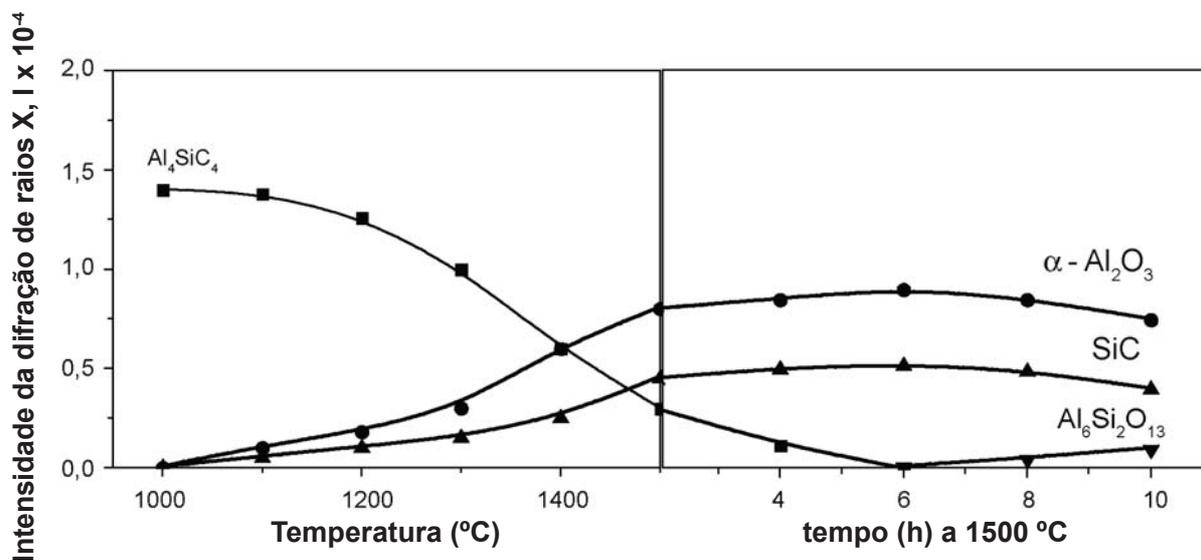


Figura 7: Mudanças de fases do pó de Al_4SiC_4 aquecido em atmosfera redutora em várias temperaturas e a 1500°C de 2 a 10 h [45].

[Figure 7: Phase changes of the Al_4SiC_4 powder heated in reducing atmosphere at various temperatures and at 1500°C for 2 to 10 h [45].]

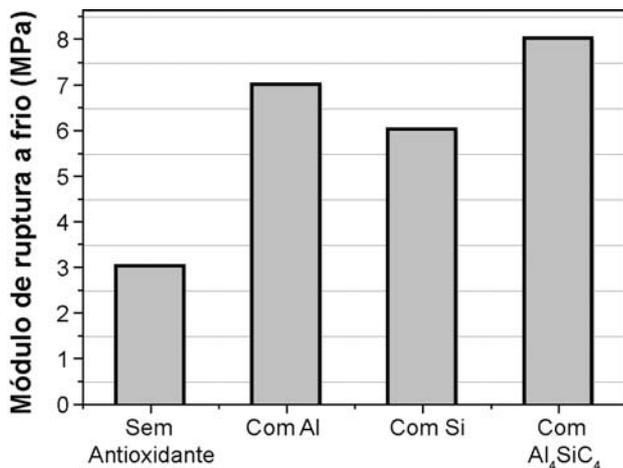
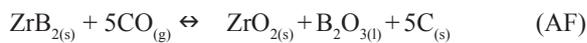


Figura 8: Módulo de ruptura à frio de tijolos de Al_2O_3 -C contendo vários antioxidantes [2].

[Figure 8: Cold modulus of rupture of the Al_2O_3 -C bricks containing various antioxidants [2].]

termodinâmicos a partir de 650 °C o ZrB_2 atua na redução do $CO(g)$, proveniente da oxidação direta do carbono, para formar ZrO_2 , B_2O_3 e C (equação AF).



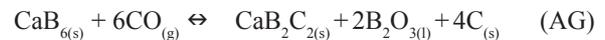
Os óxidos obtidos a partir da reação do ZrB_2 com $CO(g)$ tendem a formar uma camada protetora na superfície do material contribuindo para a redução da oxidação do carbono. Entretanto em temperaturas maiores que 1200 °C a fase B_2O_3 torna-se instável e a inibição a oxidação do carbono diminui [46]. Ainda são necessários estudos mais criteriosos para se determinar qual a influência do uso de ZrB_2 em outras propriedades dos materiais refratários além do seu papel na prevenção da oxidação do carbono.

A adição simultânea de dois antioxidantes como Al- B_4C , Mg-B e Al- CaB_6 têm sido estudada [22, 36, 47-49].

O estudo da adição de Mg-B juntamente com Al ou ligas Al-Mg para atuarem como antioxidantes comprovou a boa atuação destes materiais na inibição da oxidação do carbono e no aumento do módulo de ruptura a quente dos refratários de MgO-C e Al_2O_3 -C [48, 49]. De acordo com resultados experimentais [49], o Mg-B pode reagir a partir da temperatura de 1000 °C com o $CO(g)$ presente na atmosfera levando a formação de $B_2O_3(l)$ e $B_4C(s)$. O uso combinado de Mg-B com Al ou ligas Al-Mg proporciona a formação de uma camada óxida na superfície do refratário consistindo principalmente do espinélio $MgAl_2O_4$, MgO e de uma fase vítrea a base de boro. O Mg-B atua como um eficiente antioxidante em temperaturas menores que 1000 °C, porém acima deste valor sua atuação é pouco evidenciada [49].

A adição de CaB_6 a tijolos refratários de MgO-C contendo Al e ligas de Al-Mg também contribui para reduzir a oxidação do carbono e para a melhoria das propriedades do material. Observou-se que o CaB_6 pode reagir com o

carbono ou $CO(g)$ a partir de 1000 °C para formar CaB_2C_2 e CaC_2 , como descrito pelas equações AG-AH.



A resistência a oxidação dos tijolos refratários de MgO-C contendo CaB_6 juntamente com Al ou ligas Al-Mg é melhorada devido a formação de uma camada de baixa porosidade encontrada na superfície do material. Esta camada será constituída principalmente por $3MgO \cdot B_2O_3$ formado a partir da reação do MgO com B_2O_3 (equação AA) [36].

O principal benefício da adição combinada de mais de um tipo de antioxidante é que ela inibe a oxidação do carbono e em alguns casos contribui para melhorar a resistência a corrosão e ao choque térmico dos refratários, porém ainda são necessários estudos mais conclusivos para especificar os mecanismos de atuação destes materiais.

Outros antioxidantes

O papel dos nitretos como Si_3N_4 , BN e SiAlON em refratários de MgO-C ainda é pouco estudado e poucos trabalhos foram realizados com refratários dos sistemas Al_2O_3 -C e ZrO_2 -C [32]. Assim, faz necessário um estudo mais detalhado sobre a atuação destes materiais.

Óxidos refratários tais como Al_2O_3 e ZrO_2 não são considerados como tendo um efeito na oxidação do carbono, uma vez que eles não são reduzidos em temperaturas relativamente baixas. Entretanto, foi verificado que estes óxidos apresentam uma influência, até certo ponto, na oxidação do carbono devido as suas propriedades eletrônicas. O Al_2O_3 é um receptor de elétrons e quando este se encontra na presença de carbono, ele pode receber os elétrons e formar uma nova distribuição eletrônica que irá facilitar a formação de $CO(g)$ e acelerar a oxidação do carbono. Por outro lado TiO_2 , ZrO_2 e MgO são doadores de elétrons e quando na presença do carbono, estes óxidos doam seus elétrons e assim a sua oxidação é inibida devido a formação de uma nova distribuição eletrônica. O carbono amorfo possui um grande número de defeitos e ligações C-C mais fracas do que o grafite, assim a sua oxidação parece não ser afetada por óxidos refratários [15].

TENDÊNCIAS PARA O FUTURO

Sabe-se que não há um antioxidante válido para todos os materiais e todas as situações. Resultados recentes revelaram que a mistura de vários antioxidantes é uma solução válida e as misturas de antioxidantes metálicos e não-metálicos são as mais interessantes do ponto de vista prático [6, 36, 46, 49]. O ideal seria combinar aditivos que proporcionem proteção ao carbono em temperaturas menores, como a formação de

um líquido que atue sob fortes condições redutoras abaixo de 1400 °C e um sólido que proporcione um melhor resultado em condições oxidantes acima de 1400 °C. A fase líquida formada em temperaturas menores deve envolver o carbono, ser fluída o suficiente para selar os poros dos refratários e se tornar sólida quando em contato com a atmosfera oxidante. Porém, estudos mais detalhados são necessários para se chegar a resultados satisfatórios.

Cálculos termodinâmicos não são usados somente para prever o comportamento de reação dos antioxidantes a elevadas temperaturas, mas também podem ajudar a seleção de antioxidantes apropriados para refratários contendo carbono. A desvantagem está no fato de que eles não fornecem qualquer informação da morfologia microestrutural e distribuição de cada produto de reação formado, e assim não podem revelar o efeito de cada fase na microestrutura dos refratários em elevadas temperaturas [17, 22]. Para o completo entendimento dos mecanismos de reação dos antioxidantes em elevadas temperaturas, ambas análises, termodinâmica e microestrutural, são necessárias. Consequentemente, o entendimento atual da seqüência de reação e evolução microestrutural está longe de ser completado.

Outra opção a ser estudada é o uso de antioxidantes com tamanho de partículas nanométricos. Alguns trabalhos recentes estudaram a adição do TiO₂ nanométrico juntamente com partículas micrométricas de alumínio em refratários de MgO-C [47, 50]. A adição de 0,4%-peso de TiO₂ com 2,4%-peso de Al proporcionou um aumento considerável (aproximadamente maior que o dobro) dos valores do módulo de ruptura a frio e a quente dos tijolos de MgO-C, quando comparado com um material sem a adição de antioxidantes. Este resultado foi atribuído a formação de fases como Al₄C₃ e TiCN que se encontram uniformemente distribuídas ao longo da matriz do refratário e assim atuam como um reforço. Além disso, o TiO₂ nanométrico em adição com o pó convencional de alumínio não somente conduz a um aumento na resistência a oxidação do carbono, mas também atua na obtenção de menores valores do módulo elástico e no aumento da resistência ao choque térmico dos refratários. Por outro lado, o uso individual de TiO₂ nanométrico pode agir negativamente nas propriedades mecânicas do tijolo refratário, sendo portanto tal procedimento não recomendado [50]. A atuação de diferentes antioxidantes nanométricos, sua produção, a definição do teor ideal destes materiais a serem adicionados e as possíveis contribuições destes às propriedades dos refratários são pontos importantes a serem estudados. Acredita-se que os antioxidantes nanométricos possam atuar efetivamente na prevenção da oxidação e na manutenção da integridade dos refratários contendo carbono.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelo apoio recebido.

REFERÊNCIAS

- [1] E. M. M. Ewais, "Carbon based refractories", *Ceram. Soc. Japan* **112**, 10 (2004) 517-532.
- [2] S. Zhang, W. Lee, "Carbon containing castables: current status and future prospects", *Brit. Ceram. Trans.* **101**, 1 (2002) 1-8.
- [3] Y. E. Pivinskii, O. G. Us'Yarov, "A new generation of unshaped refractories", *Refract. Ind. Ceramic.* **47**, 1 (2006) 30-35.
- [4] J. N. Niu, S. Terayama, T. Kiminami, N. Muroi, "Effect of graphite grains on properties of castables for a blast furnace trough", *J. Techn. Ass. Refract.* **22**, 3 (2002) 219-222.
- [5] I. R. Oliveira, A. R. Studart, F. A. Silva Jr., V. C. Pandolfelli, "Artigo revisão: estabilização de suspensões aquosas contendo grafite", *Cerâmica* **46**, 300 (2000) 186-195.
- [6] M. Rigaud, New additives in carbon-bonded refractories. *Ceramic: charting the future*, Techna Srl. (1995) 399.
- [7] X. Li, M. Rigaud, S. Palco, "Oxidation kinetics of graphite phase in magnesia-carbon refractories", *J. Am. Ceram. Soc.* **78**, 4 (1995) 965-971.
- [8] S. K. Sadrnezhaad, S. Mahshid, B. Hashemi, Z. A. Nemati, "Oxidation mechanism of C in MgO-C refractory bricks", *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 4 (2006) 1308-1316, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00863.x.
- [9] M. A. Faghihi-Sani, A. Yamaguchi, "Effect of Al and alumina additions on oxidation rate of mgO-C refractory", *J. Ceram. Soc. Jap.* **110**, 8 (2002) 699-702.
- [10] S. K. Sadrnezhaad, Z. A. Nemati, S. Mahshid, S. Hosseini, B. Hashemi, "Effect of Al antioxidant on the rate of oxidation of carbon in MgO-C refractory". *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 2 (2007) 509-515.
- [11] O. S. Ozgen, B. Rand, "Kinetics of oxidation of the graphite phase in alumina/graphite materials I - Effect of temperature and initial pore structure at a fixed graphite content", *Brit. Ceram. Trans. J.* **84** (1985) 70-76.
- [12] O. S. Ozgen, B. Rand, "Kinetics of oxidation of the graphite phase in alumina/graphite materials II - Materials with different graphite content, graphite flakes size and with clay or carbon bonds", *Brit. Ceram. Trans. J.* **84** (1985) 213-218.
- [13] C. F. Cooper, I. C. Alexander, C. J. Hampson, "The role of graphite in the thermal shock resistance of refractories", *Brit. Ceram. Trans. J.* **84** (1985) 57-62.
- [14] M. Guo, S. Parada, P. T. Jones, J. Van Dyck, E. Boydens, D. Durinck, B. Blanpain, P. Wollants, "Degradation mechanisms of magnesia-carbon refractories by high-alumina stainless steel slags under vacuum", *Ceram. Int.* (2006), doi:10.1016/j.ceramint.2006.03.009.
- [15] A. Yamaguchi, S. Zhang, J. Yu, "Effect of refractory oxides on the oxidation of graphite and amorphous carbon", *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 9 (1996) 2509-2511.
- [16] M. Chen, N. Wang, J. Yu, A. Yamaguchi, "Oxidation protection of CaO-ZrO₂-C refractories by addition of SiC", *Ceram. Int.* (2006), doi:10.1016/j.ceramint.2006.07.004.

- [17] S. Zhang, W. E. Lee, "Influence of additives on corrosion resistance and corroded microstructures of MgO-C refractories", *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 2393-2405.
- [18] C. G. Aneziris, J. Hubalkova, R. Barabás, "Microstructure evaluation of MgO-C refractories with TiO₂- and Al- additions", *J. Eur. Ceram. Soc.* **27** (2007) 73-78.
- [19] T. R. Lipinski, R. Fichtner, T. Benecke, "Study of the oxidation protection of MgO-C refractories by means of boron carbide", *Steel Res.* **63**, 11 (1992) 493-495.
- [20] A. S. Gokce, C. Gurcan, S. Ozgen, S. Aydin, "The effect of antioxidants on the oxidation behaviour of magnesia-carbon refractory bricks", *Ceram. Int.* (2006), doi:10.1016/j.ceramint.2006.10.004.
- [21] S. Uchida, K. Ichikawa, "High-temperature properties of unburned MgO-C bricks containing Al and Si Powders", *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 11 (1998) 2910-2916.
- [22] S. Zhang, N. J. Marriott, W. E. Lee, "Thermochemistry and microstructures of MgO-C refractories containing various antioxidants", *J. Eur. Ceram. Soc.* **21** (2001) 1037-1047.
- [23] A. R. Studart, M. D. M. Innocentini, I. R. Oliveira, V. C. Pandolfelli, "Reaction of aluminum powder with water in cement-containing refractory castables", *J. Eur. Ceram. Soc.* **25** (2005) 3135-3143.
- [24] V. G. Domiciano, J. R. Garcia, V. C. Pandolfelli, "Resistência a corrosão de pós metálico sem concretos refratários contendo elevado teor de carbono", *Cerâmica* **52**, 323 (2006) 136-142.
- [25] I. R. Oliveira, A. R. Studart, B. A. Menegazzo, V. C. Pandolfelli, "Dispersão e comportamento reológico de concretos refratários ultra-baixo teor de cimento no sistema Al₂O₃-SiC-SiO₂-C", *Cerâmica* **49**, 309 (2003) 17-22.
- [26] V. Domiciano, J. R. Garcia, V. C. Pandolfelli, "Water corrosion resistance of metal powders for carbon containing castables", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **86** (2007) 9401-9406.
- [27] V. Domiciano, J. R. Garcia, V. C. Pandolfelli, "Hydration resistance of silicon powder in high-carbon-containing refractory castables", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **84**, 10 (2005) 31-36.
- [28] V. Domiciano, I. R. Oliveira, V. C. Pandolfelli, "Tendência à hidratação do pó de alumínio em concretos refratários contendo elevado teor de carbono", *Cerâmica* **50**, 315 (2004) 225-230.
- [29] V. Domiciano, I. R. Oliveira, R. Salomão, V. C. Pandolfelli, "Hydration of aluminum powder in high-carbon-containing refractory castables", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **84**, 5 (2005) 9101-9105.
- [30] M. Innocentini, L. Nascimento, A. E. M. Paiva, V. C. Pandolfelli, B. Menegazzo, L. R. Bittencourt, "Aluminum-containing refractory castables - Part I, evaluation of hydrogen-gas generation", *Am. Ceram. Soc. Bull.* **82**, 6 (2003) 45-51.
- [31] M. N. Khezrabadi, J. Javadpour, H. R. Rezaie, R. Naghizadeh, "The effect of additives on the properties and microstructures of Al₂O₃-C refractories", *J. Mater. Sci.* **41**, 10 (2006) 3027-3032.
- [32] C. Chan, B. B. Argent, W. E. Lee, "Influence of additives on slag resistance of Al₂O₃-SiO₂-SiC-C refractory bond phases under reducing atmosphere", *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 12 (1998) 3177-3188.
- [33] C. F. Chan, B. B. Argent, W. E. Lee, "Prediction of the effect additives on slag resistance of Al₂O₃-SiO₂-SiC-C bond phases in air", *Calphad* **27**, 1 (2003) 115-125.
- [34] K. Ichikawa, H. Nishio, O. Nomura, Y. Hoshiyama, "Suppression effects of aluminum on oxidation of MgO-C bricks", *Taikabutsu Overseas* **15**, 2 (1995) 21-24.
- [35] S. K. Nandy, N. K. Ghosh, D. Ghosh, G. C. Das, "Hydration of coked MgO-C-Al refractories", *Ceramic. Int.* **32**, (2006) 163-172.
- [36] S. Hanagiri, T. Harada, S. Aso, S. Fujihara, H. Yasui, S. Takanaga, H. Takahashi, A. Watanabe, "Effects of the addition of metal and CaB₆ to magnesia carbon bricks for converters", *Taikabutsu Overseas* **13**, 3 (1993) 20-27.
- [37] Y. W. Li, C. G. Aneziris, X. X. Yi, S. L. Jin, N. Li, "Formation of dumbbell-shaped □-SiC whiskers in Al₂O₃-ZrO₂-C composite refractories", *Interceram* (2005) 20-23.
- [38] M. N. Khezrabadi, J. Javadpour, H. R. Rezaie, R. Naghizadeh, "The effect of additives on the properties and microstructures of Al₂O₃-C refractories", *J. Mater. Sci.* **41** (2006) 3027-3032.
- [39] M. Skalska, W. Zelik, T. R. Lipinski, J. Greim, C. Klopfer, "Application of a new generation of antioxidants in carbon-containing bricks. Trials in the steel industry", In 49th International Colloquium on Refractories, Aachen (2006) 117-120.
- [40] S. Hayashi, S. Takanaga, H. Takahashi, A. Watanabe, "Behavior of boric compounds added in MgO-C bricks", *Taikabutsu Overseas* **11**, 3 (1991) 12-19.
- [41] T. Wang, A. Yamaguchi, "Synthesis of Al₈B₄C₇ and its oxidation properties in air", *J. Ceram. Soc. Japan* **108**, 4 (2000) 375-380.
- [42] A. Yamaguchi, S. Zhang, "Synthesis and some properties of Al₄SiC₄", *J. Ceram. Soc. Japan* **103**, 1 (1995) 20-24.
- [43] T. Wang, A. Yamaguchi, "Oxidation protection of MgO-C refractories by means of Al₈B₄C₇", *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 3 (2001) 577-582.
- [44] T. Wang, A. Yamaguchi, "Antioxidation behavior and effect of Al₈B₄C₇ added to carbon-containing refractories", *J. Ceram. Soc. Japan* **108**, 9 (2000) 818-822.
- [45] S. Zhang, A. Yamaguchi, "Effect of Al₄SiC₄ addition to carbon-containing refractories", *J. Ceram. Soc. Japan* **103**, 3 (1995) 235-239.
- [46] A. Yamaguchi, H. Tanaka, "Behavior and effects of ZrB₂ added to carbon-containing refractories", *Taikabutsu Overseas* **15**, 2 (1995) 3-9.
- [47] C. G. Aneziris, U. Klippel, "Thermal shock behaviour of carbon bonded MgO-C refractories with inorganic micro- and/or nano additions", In 5th European Oxygen Steelmaking Conf., Aachen (2006) 1-6.
- [48] T. Suruga, "Effect of Mg-B material addition to MgO-C bricks", *Taikabutsu Overseas* **15**, 2 (1995) 25-31.
- [49] K. Ichikawa, N. Tsukamoto, O. Nomura, N. Imai,

“Effects of Mg-B material addition to Al₂O₃-C SV plate”,
Taikabutsu Overseas **15**, 2 (1995) 33-37.

[50] U. Klippel, C. G. Aneziris, “Prospects of ceramic

nanoparticles as additives for carbon-bonded MgO-C
refractories”, In 5th European Oxygen Steelmaking Conf.,
Aachen (2006) 6-9.

(Rec. 18/04/2007, Ac. 15/06/2007)